

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-47104

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成5年(1993)7月15日

G 03 G 5/05

1 0 1

8305-2H

発明の数 1 (全20頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭60-280200

⑰ 公 開 昭62-139558

⑱ 出 願 昭60(1985)12月14日

⑲ 昭62(1987)6月23日

⑳ 発 明 者 弘 正 明 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ㉑ 発 明 者 川 守 田 陽 一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ㉒ 発 明 者 渡 辺 勝 則 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ㉓ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 狩 野 有  
 審 査 官 菅 野 芳 男

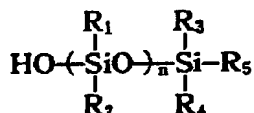
1

2

## ㉕ 特許請求の範囲

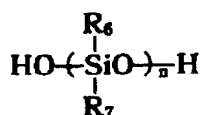
1 少なくとも基体より最も離隔する層に、下記一般式(I)および一般式(II)、あるいは下記一般式(I)または一般式(II)で示されるシリコンと少なくとも下記一般式(III)で示される化合物との縮合反応生成物である変性シリコンと、重合性エチレン系化合物を共重合して得られるシリコン系の側鎖とエチレン系の主鎖を有するクシ型グラフトポリマーと、ポリカーボネート系樹脂とが含有されていることを特徴とする電子写真感光体。

一般式(I)



式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ および $R_5$ は、置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基を示し、 $n$ は平均重合度を示す。

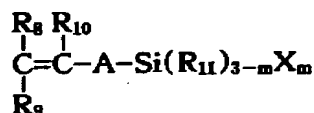
一般式(II)



式中、 $R_6$ および $R_7$ は、置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基を示し、 $n$ は平均重

合度を示す。

一般式(III)



式中、 $R_8$ 、 $R_9$ および $R_{10}$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基、 $R_{11}$ は置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基、 $A$ 置換基を有してもよいアリーレン基、 $X$ はハロゲン原子または置換基を有してもよいアルコキシ基を示し、 $m$ は1~3の整数を示す。

2 感光層と非感光性の表面層とを構成成分として有し、基体より最も離隔する層が前記非感光性の表面層である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

3 感光層が、電荷発生層と電荷輸送層との積層構造を有する特許請求の範囲第2項記載の電子写真感光体。

4 基体より最も離隔する層が感光層である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

5 電荷発生層と電荷輸送層との積層構造を有する感光層を構成成分として有し、基体より最も離隔する層が前記電荷輸送層である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

3

4

6 電荷発生層と電荷輸送層との積層構造を有する感光層を構成成分として有し、基体より最も離隔する層が前記電荷発生層である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

7 基体より最も離隔する層におけるシリコン系クシ型グラフトポリマーの含量が0.01~10重量%の範囲内である特許請求の範囲第1項乃至第6項のうちの1に記載の電子写真感光体。

#### 発明の詳細な説明

##### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真複写機、レーザービームプリンター、CRTプリンター、電子写真製版システムなどの電子写真分野に広く用いることができる電子写真感光体に関する。

##### 〔従来の技術〕

電子写真感光体の光導電材料としてセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電材料が従来より用いられている。一方ポリビニルカルバゾール、オキサジアゾール、フクロシアニンなどの有機光導電材料は無機光導電材料に比べて無公害性、高生産性などの利点があるが、感度が低くその実用化は困難であつた。そのため、いくつかの増感方法が提案されているが、効果的な方法としては電荷発生層と電荷輸送層を積層した機能分離型感光体を用いることが知られ実用化されている。

電子写真感光体には、当然のことであるが、適用される電子写真プロセスに応じた所定の感度、電気特性、更には光学特性を備えていることが要求される。特に繰返し使用可能な感光体にあつてはその感光体の表面層、即ち基体より最も離隔する層にはコロナ帯電、トナー現像、紙への転写、クリーニング処理などの電氣的機械的外力が直接に加えられるため、それらに対する耐久性が要求される。具体的には、コロナ帯電時に発生するオゾンによる劣化のために感度低下や電位低下、残留電位増加、および摺擦による表面の摩擦や傷の発生などに対する耐久性が要求されている。

また紙との接触による紙粉の付着は、高湿下での画像流れの原因の一つとなり、またトナーのフィルムリングやクリーニング不良による残留トナーは、得られる画像を著しく損ねるものであり、従つて、これらに汚染されにくくかつ容易に除去されやすい感光体表面を形成させることが要求され

ている。

従来より前記欠点を解決すべく種々の方法が提案されている。その一つとしてポリカーボネート系樹脂を表面層のバインダーとして用いることが検討されている。ポリカーボネート系樹脂は、耐摩耗性が良好のためポリカーボネート系樹脂を表面層のバインダーとして用いた感光体では機械的外力に対する耐久性は大幅に改善される。しかしながら、表面層の削れ量が減少するため、付着した紙粉や残留トナーのクリーニング性が不良となり、逆に画質の劣化を引き起こすことになる。これを改良すべく表面層に潤滑性および離型性を付与させ、紙粉や残留トナーが付着しにくくかつクリーニングしやすくなることが試みられている。その手段として、一般的な塗膜表面改質剤、即ちレベリング剤、シリコンオイルなどの添加やテフロン粉末などを分散させる方法がある。

しかしながら、これら一般的な表面改質剤は、添加される塗工液の成分との相溶性に乏しいために、長期使用の間に表面層の上に移行ないし滲み出してくるので効果の持続性に難点があつた。また、表面層自体が光導電層を形成している場合、表面改質剤が光導電性物質との相溶性に乏しく、更に光生成によるキャリアーの移動に対してトラップとなりやすく、繰返し電子写真プロセスにより残留電荷が増大してゆく傾向があつた。

一方テフロンなどを分散させた表面層においては分散性不良、透明性低下、キャリアーのトラップなどの問題を生じていた。

##### 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、従来の問題点を解決して、表面の潤滑性および離型性に優れ、クリーニング性が極めて良好で且つ繰返し耐久性が優れ、表面層の損傷が少ない電子写真感光体を提供することを目的としている。

本発明の別の目的は繰返し電子写真プロセスにおいて残留電荷の蓄積がなく常に高品位の画像が得られる電子写真感光体を提供することである。

##### 〔問題点を解決する手段、作用〕

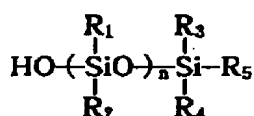
本発明の上記目的を達成する手段として見出された、本発明の電子写真感光体は、少なくとも基体より最も離隔する層に、シリコン系の側鎖とエチレン系の主鎖を有するクシ型グラフトポリマー（以下、単に、シリコン系クシ型グラフトポ

5

リマーともいう)とポリカーボネート系樹脂とが含有されていることを特徴とする。

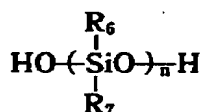
即ち、本発明は、少なくとも基体より最も離隔する層に、下記一般式 (I) および一般式 (II)、あるいは下記一般式 (I) または一般式 (II) で示されるシリコンと少なくとも下記一般式 (III) で示される化合物との縮合反応生成物である変性シリコンと、重合性エチレン系化合物を共重合して得られるシリコン系の側鎖とエチレン系の主鎖を有するクシ型グラフトポリマーと、ポリカーボネート系樹脂とが含有されていることを特徴とする電子写真感光体から構成される。

一般式 (I)



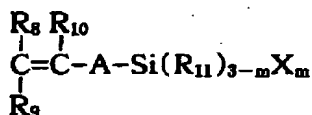
式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ および $\text{R}_5$ は、置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基を示し、 $n$ は平均重合度を示す。

一般式 (II)



式中、 $\text{R}_6$ および $\text{R}_7$ は、置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基を示し、 $n$ は平均重合度を示す。

一般式 (III)



式中、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ および $\text{R}_{10}$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基、 $\text{R}_{11}$ は置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基、 $\text{A}$ は置換基を有してもよいアリーレン基、 $\text{X}$ はハロゲン原子または置換基を有してもよいアルコキシ基を示し、 $m$ は1~3の整数を示す。

そして、感光層と非感光性の表面層とを構成成分として有し、基体より最も離隔する層が前記非感光性の表面層であること、また感光層が、電荷発生層と電荷輸送層との積層構造を有し基体より最

6

も離隔する層が感光層であること、また電荷発生層と電荷輸送層との積層構造を有する感光層を構成成分として有し基体より最も離隔する層が前記電荷輸送層あるいは前記電荷発生層であること、また基体よりも最も離隔する層におけるシリコン系クシ型グラフトポリマーの含量が0.01~10重量%の範囲内であることの構成要件を包含することができる。

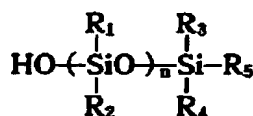
電子写真感光体は、当業界で知られているように、基体上に感光層および必要に応じて非感光性の下引層、中間層および表面層などを有し、また前記感光層としては、単層構造を有しているものや電荷発生層と電荷輸送層との積層構造を有するものなどがある。

本発明はこれら公知のあらゆるタイプの電子写真感光体として適用できるものであり、少なくとも基体よりも最も離隔する層(以下、本発明の表面層という)として、例えば前記非感光性の表面層、単層構造の感光層、積層構造の感光層における電荷発生層ないしは電荷輸送層に、前記シリコン系クシ型グラフトポリマーとポリカーボネート系樹脂とが含有されている。

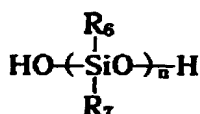
本発明で用いられるシリコン系クシ型グラフトポリマーは一般式 (I) および一般式 (II)、あるいは一般式 (I) または一般式 (II) で示されるシリコンと少なくとも一般式 (III) で示される化合物との縮合反応生成物である変性シリコンと重合性官能基をもつ化合物を共重合させて得られるものであり、主鎖に対してシリコンを含有する側鎖基が枝状に結合した構造を有している。

以下に上記一般式で示される化合物について詳しく説明する。

一般式 (I)

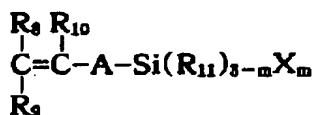


一般式 (II)



一般式 (III)

7



そして、前記一般式 (I) および (II) 式中、  
 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  および  $R_7$  は、メチル、  
 エチル、プロピル、ブチルなどの低級アルキル基  
 またはフェニル、ナフチルなどのアリール基であ  
 り、ハロゲン原子、低級アルキル基などの置換基  
 を有してもよい。好ましくはメチル基、フェニル  
 基である。

$n$  は平均重合度を示し、1~1000の範囲、好ま  
 しくは10~500の範囲である。

一般式 (III) 式中、 $R_8$ 、 $R_9$  および  $R_{10}$  は、水素  
 原子、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲ  
 ン原子、メチル、エチル、プロピル、ブチルなど  
 の低級アルキル基またはフェニル、ナフチルなど  
 のアリール基であり、ハロゲン原子、低級アルキ  
 ル基などの置換基を有してもよい。好ましくは水  
 素原子である。

$R_{11}$  は、メチル、エチル、プロピル、ブチルな  
 どの低級アルキル基またはフェニル、ナフチルな  
 どのアリール基であり、ハロゲン原子などの置換  
 基を有してもよい。好ましくはメチル基、フェニ  
 ル基である。

$X$  は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロ  
 ゲン原子、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブ  
 トキシなどの低級アルコキシ基であり、低級アル  
 コキシ基などの置換基を有してもよい。好ましく  
 はメトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエト  
 キシ基である。

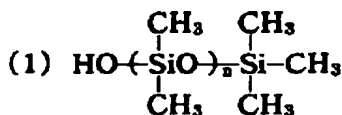
$A$  は、フェニレン、ピフェニレン、ナフチレン  
 などのアリーレン基であり、ハロゲン原子、低級  
 アルキル基などの置換基を有してもよい。

$m$  は1~3の整数である。

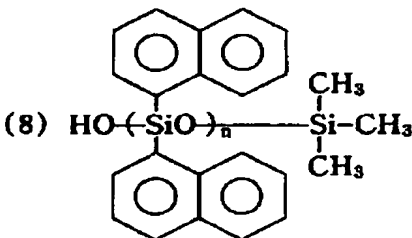
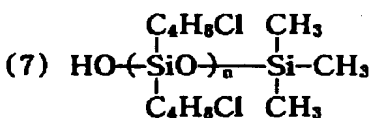
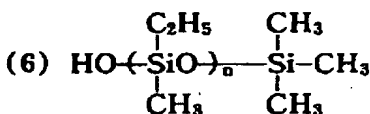
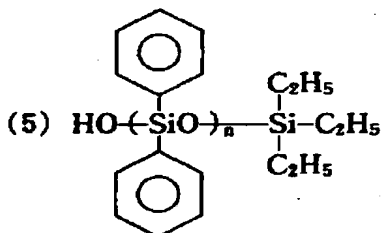
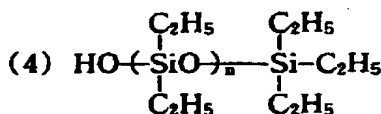
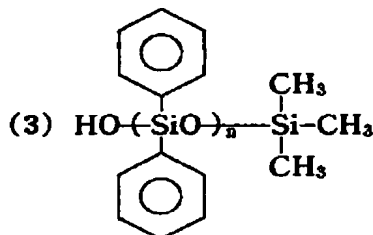
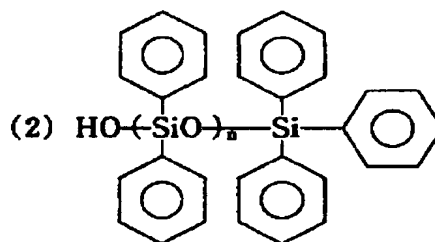
次に、上記一般式で示される化合物について代  
 表的な具体例を列記する。

一般式 (I) で示される化合物の具体例

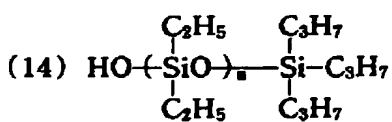
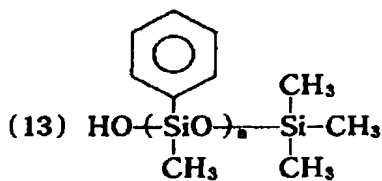
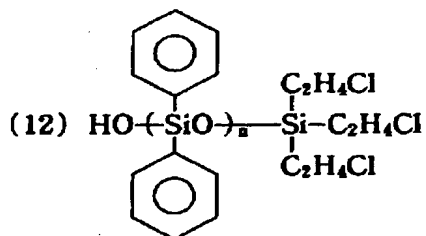
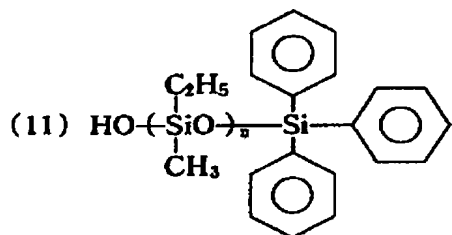
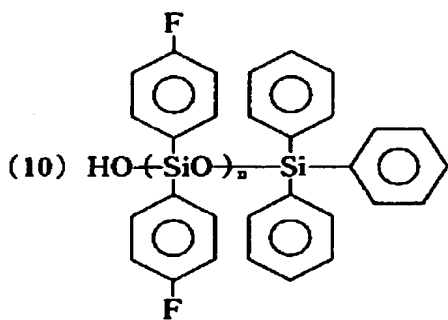
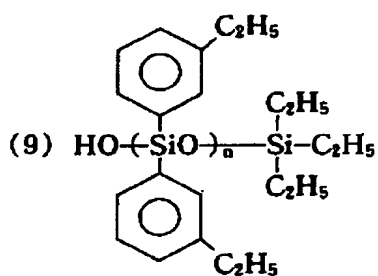
No.          構造式



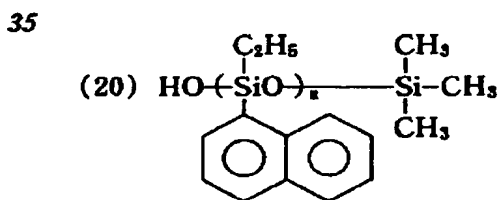
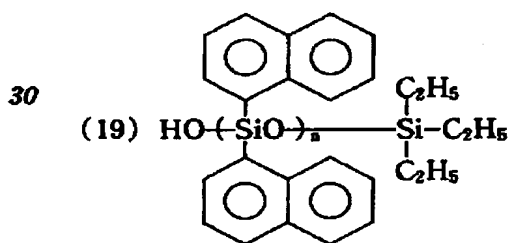
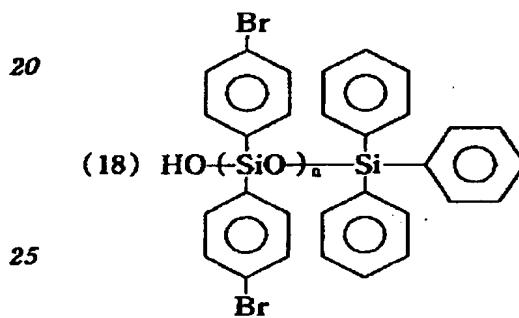
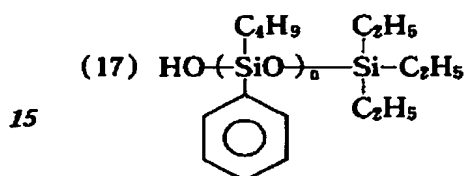
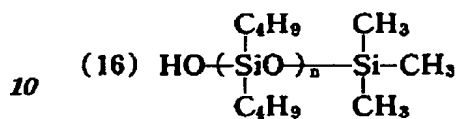
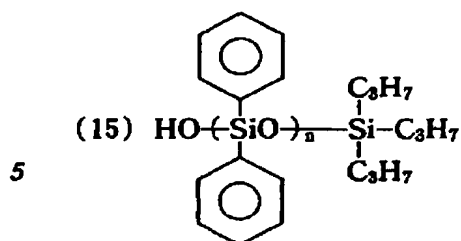
8



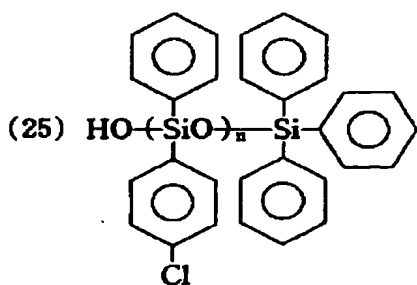
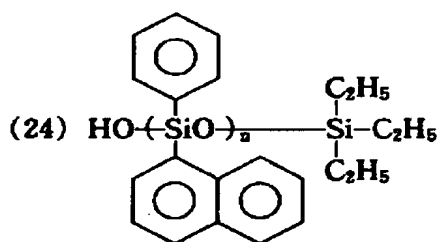
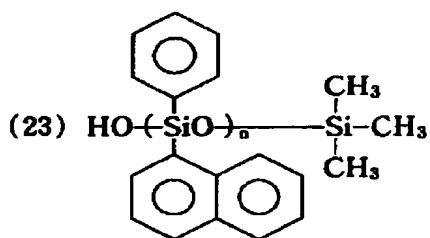
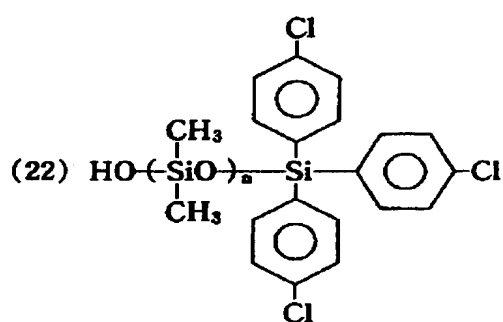
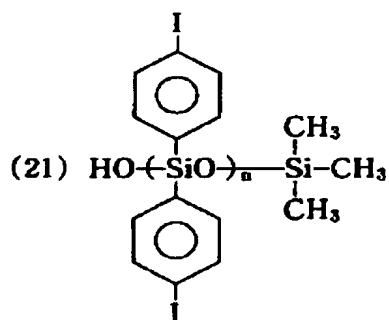
9



10



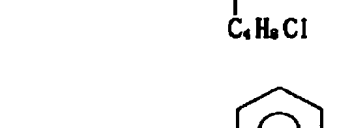
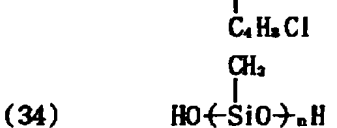
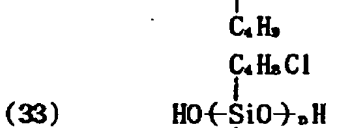
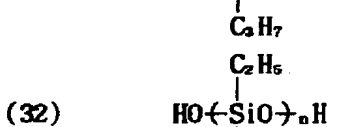
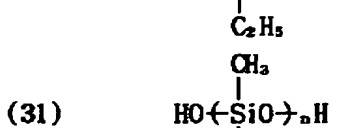
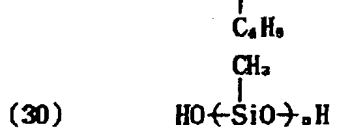
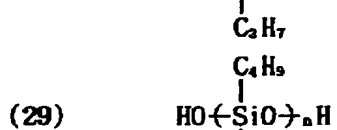
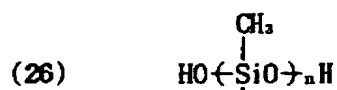
11

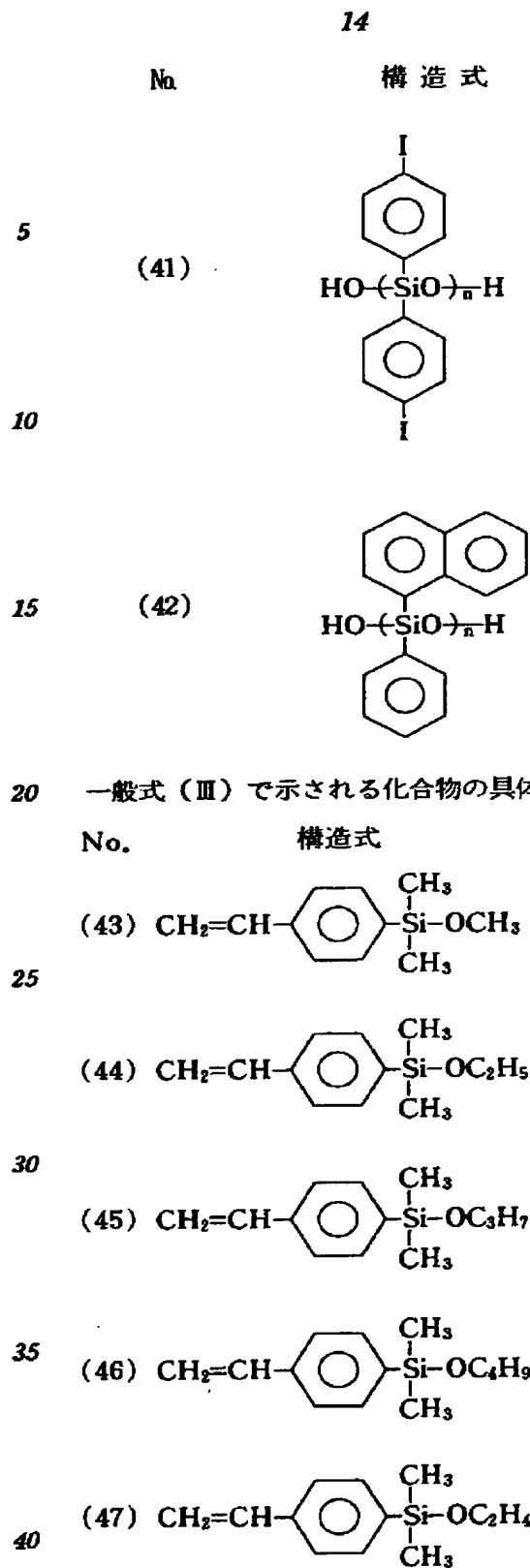
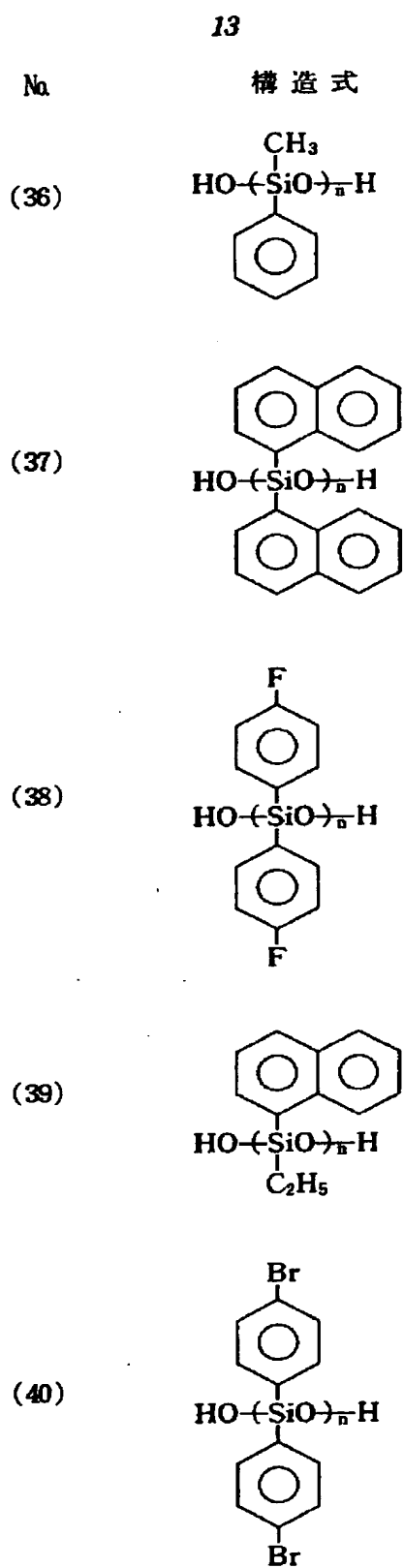


一般式 (II) で示される化合物の具体例

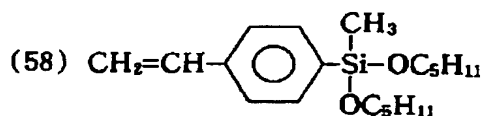
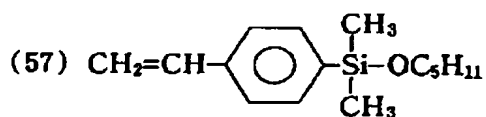
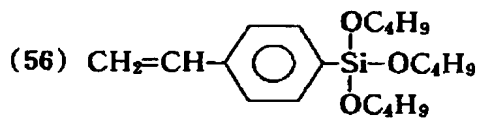
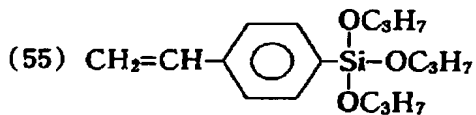
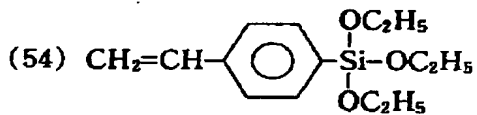
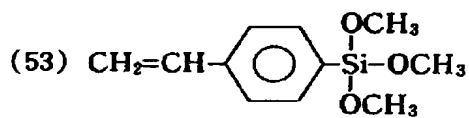
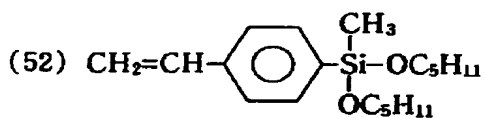
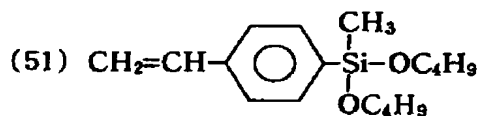
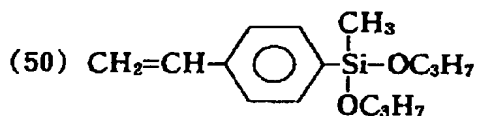
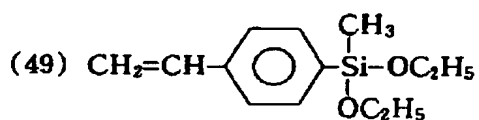
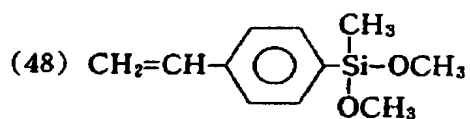
12

No. 構造式

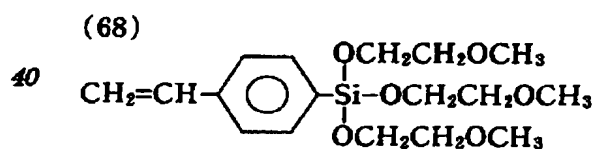
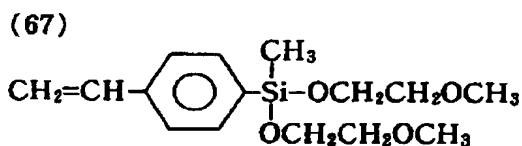
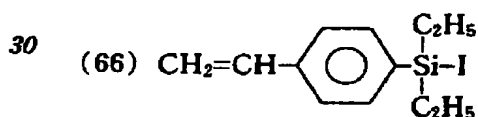
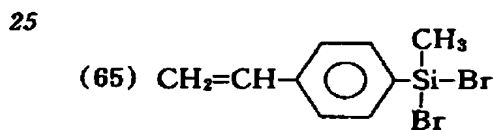
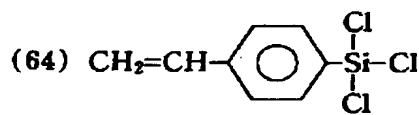
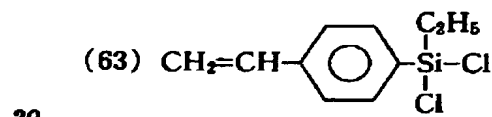
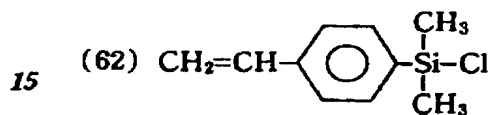
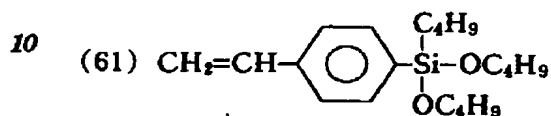
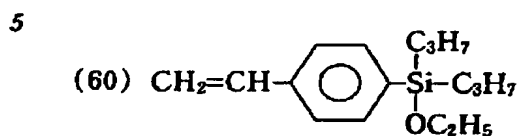
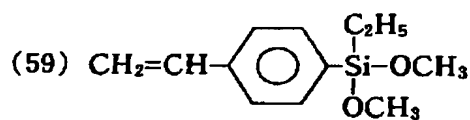




15

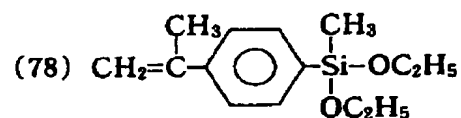
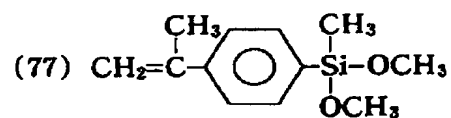
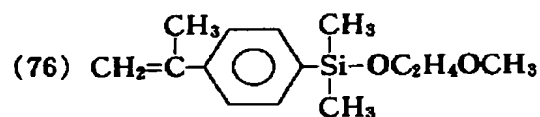
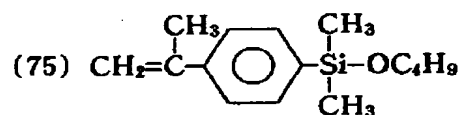
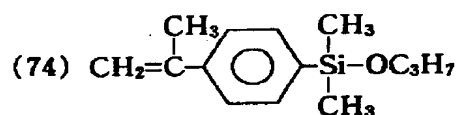
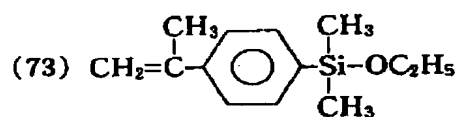
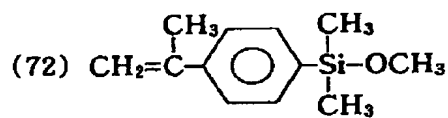
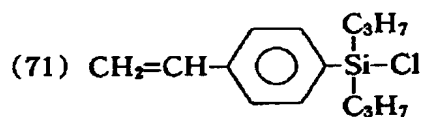
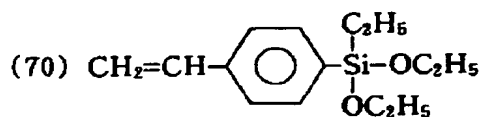
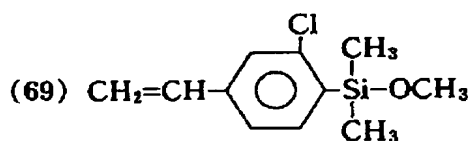


16

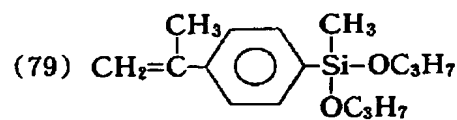




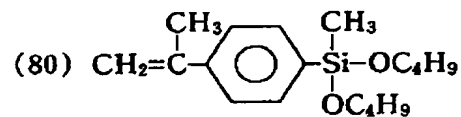
17



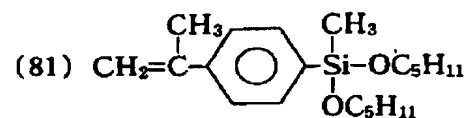
18



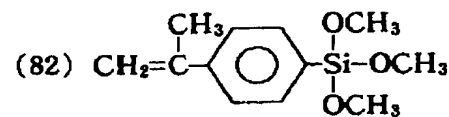
5



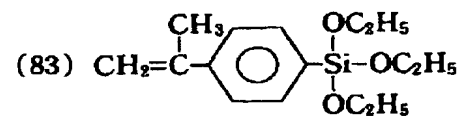
10



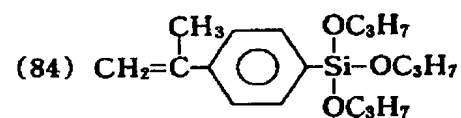
15



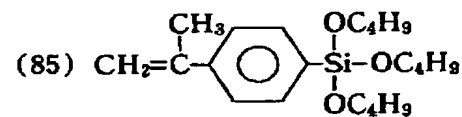
20



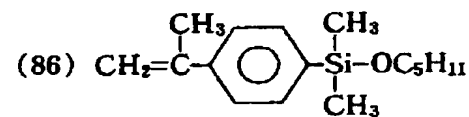
25



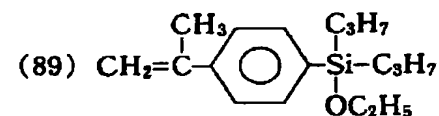
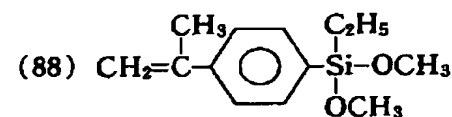
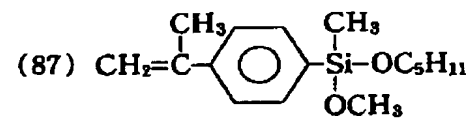
30



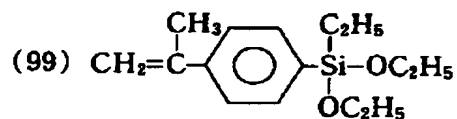
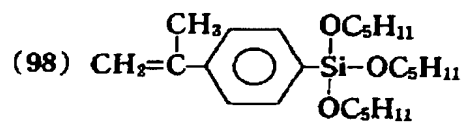
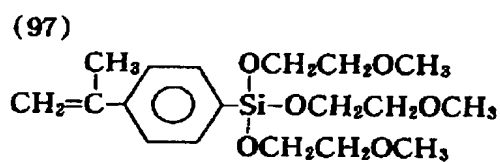
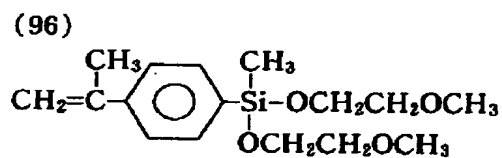
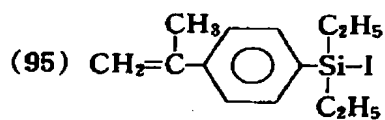
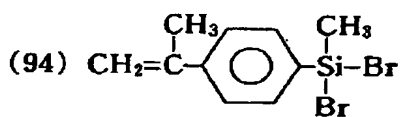
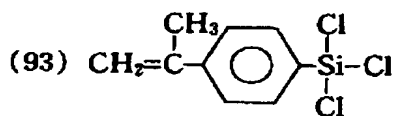
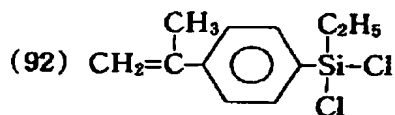
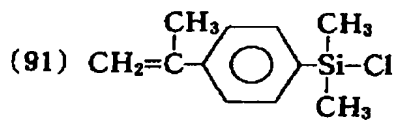
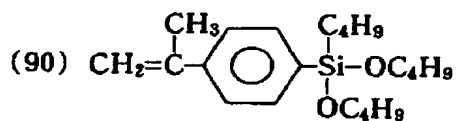
35



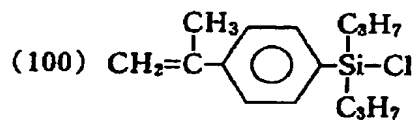
40



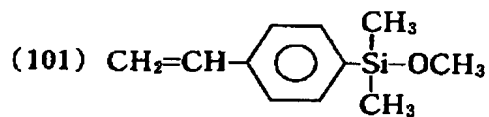
19



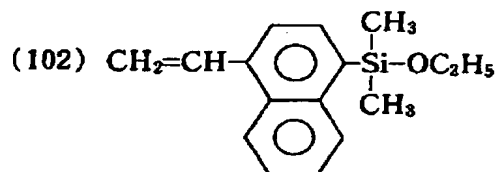
20



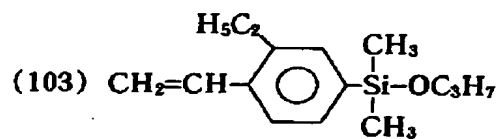
5



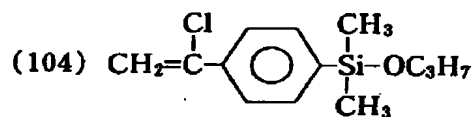
10



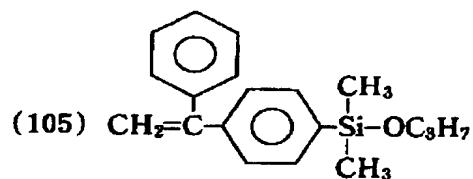
15



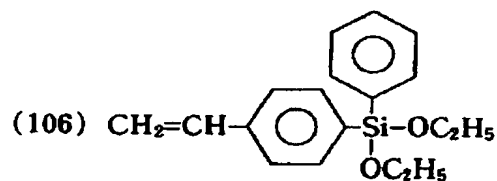
20



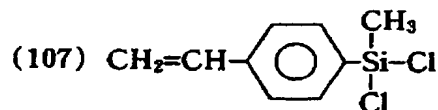
25



30

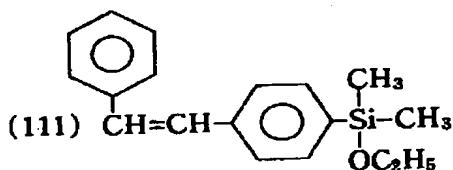
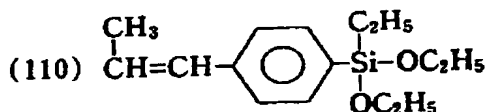
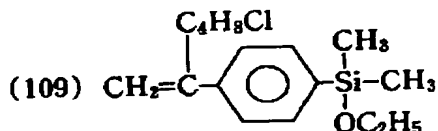
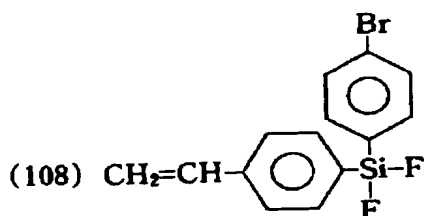


35



40

21



一般式 (I) および一般式 (II)、あるいは一般式 (I) または一般式 (II) で示されるシリコンと一般式 (III) で示される化合物との縮合反応は、通常の有機化学反応操作に従いきわめて円滑に進行し、クシ型グラフトポリマーの合成方法が開示されている特開昭58-167606号公報、特開昭59-126478号公報の記載内容に従い、その反応モル比や反応条件を適当に制御することにより、安定な変性シリコンを得ることができる。重合性官能基を有する化合物としては、ケイ素原子を持たない重合性の単量体もしくは末端に重合性の官能基を有する分子量が1000から10000程度の比較的分子量の単量体からなるマクロモノマーなどが挙げられる。

重合性単量体としては、オレフィン系化合物の例としてエチレン、プロピレン、ブチレンの如き低分子量直鎖状不飽和炭化水素、塩化ビニルおよびフッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル、酢酸ビニルの如き有機酸のビニルエステル、スチレン、スチレン置換体並びにビニルピリジンおよびビニルナフタレンの如きその他のビニル芳香族化合物、アクリル酸、メタクリル酸並びにそれらのエ

22

ステル、アミドおよびアクリロニトリルを含むアクリル酸、メタクリル酸の誘導体、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンおよびN-ビニルカプロラクタムの如きN-ビニル化合物、ビニルトリエトキシシランの如きビニルケイ素化合物などが挙げられる。ジ置換エチレンも使用でき、その例としてフッ化ビニリデン、塩化ビニリデンなどを挙げる事ができ、また無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸のエステルなども挙げる事ができる。

特にポリカーボネート樹脂との親和性から、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、スチレン系化合物が好ましい。

また、重合性単量体は単独または2種以上の重合性単量体を組み合わせて使用できる。

シリコン系クシ型グラフトポリマーの重合法としては、溶液重合法、懸濁重合法、バルク重合法などのラジカル重合やイオン重合が適用できるが、溶液重合法によるラジカル重合が簡便で好ましい。

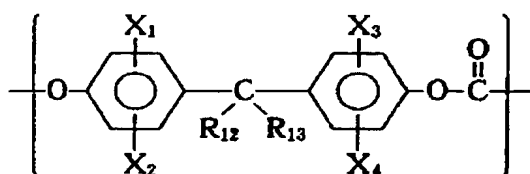
共重合比はシリコン系単量体の含有率として5~90重量%が好ましく、10~70重量%が更に好ましい。得られた重合体の分子量は数平均分子量として500~100000の範囲、特に1000~50000の範囲が好ましい。

本発明におけるシリコン系クシ型グラフトポリマーはかかる構造を有しているので、本発明に係る表面層形成用のバインダー樹脂として、ポリカーボネート系樹脂を含有する塗工液に対する相溶性が優れており、従つて得られる塗膜は良好な透明性を有し、かつ本発明に係る表面層上への移行ないし滲み出しをおこすことなく効果の持続性を有するものであり、またシリコン含有の枝の部分は界面移行性が優れているので、少量の添加により表面の改質が達成される。更にこの添加剤を表面層に含有させても繰返し電子写真プロセスによる残留電荷の蓄積がなく安定した帯電特性が得られる。

本発明で用いられるポリカーボネート系樹脂は下記一般式 (IV) で示される繰返し単位の1種または2種以上を成分とする線状ポリマーを含有するものである。

一般式 (IV)

23



5

式中、 $R_{12}$ および $R_{13}$ は、それぞれ水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基、フェニル、ナフチルなどのアリール基を示し、ハロゲン原子、低級アルキル基などの置換基を有してもよい。また $R_{12}$ と $R_{13}$ とで結合している炭素原子と共に環状構造を形成してもよく、具体的にはシクロヘキシル環やラクトン構造が挙げられる。

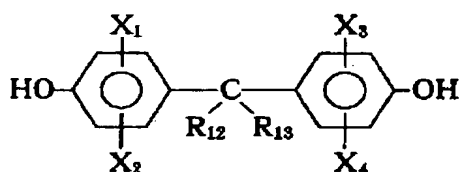
$X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ および $X_4$ は、それぞれ水素原子、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基、シクロヘキシルなどの脂環アルキル基、フェニル、ナフチルなどのアリール基、メトキシ、エトキシなどのアルコキシ基を示す。

20

上記ポリカーボネート系樹脂は、例えば下記一般式(V)で示されるジオール化合物の1種または2種以上を用い、ホスゲン法などの一般的なポリカーボネート合成法により得ることができる。

一般式(V)

25



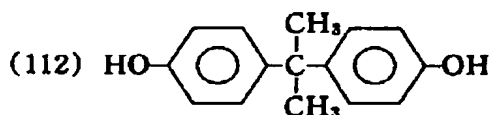
30

式中 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ および $X_4$ は前記一般式(IV)と同義である。

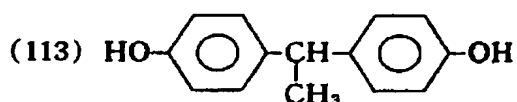
次に一般式(V)で示される化合物の代表的な具体例を以下に示す。

35

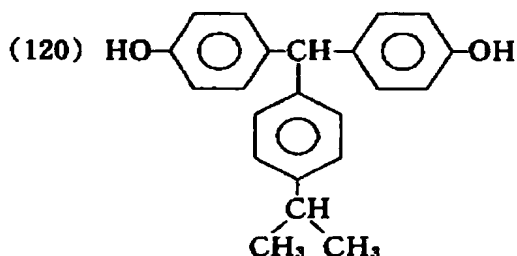
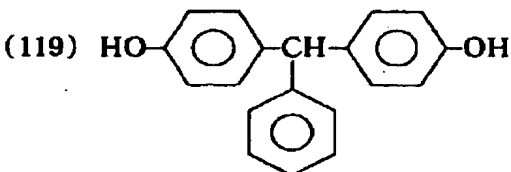
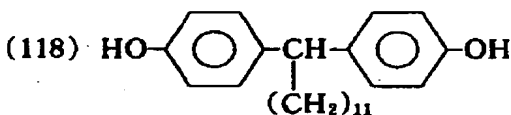
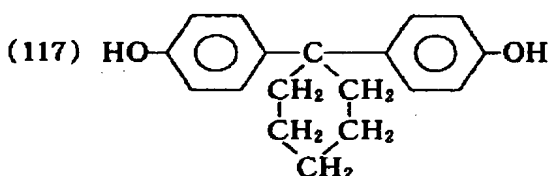
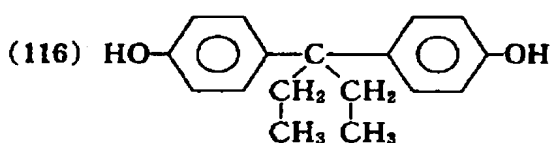
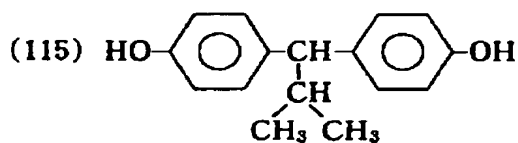
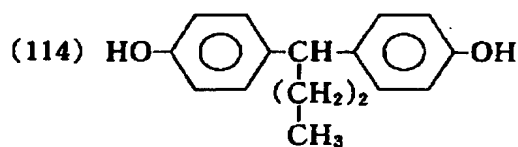
化合物No. 構造式



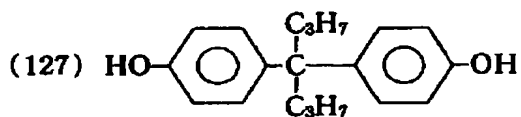
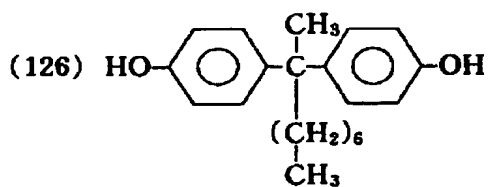
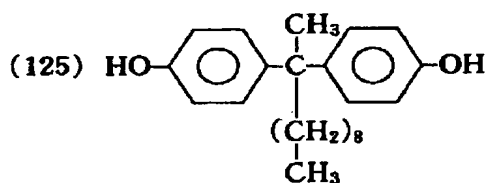
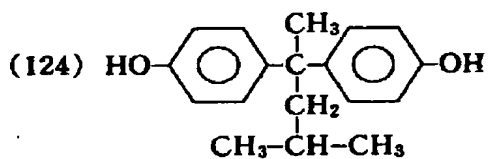
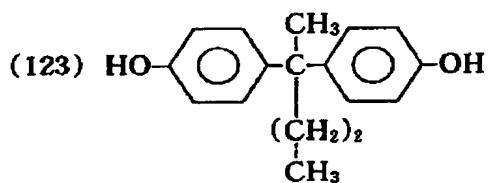
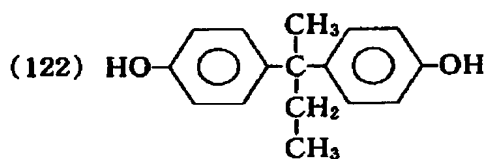
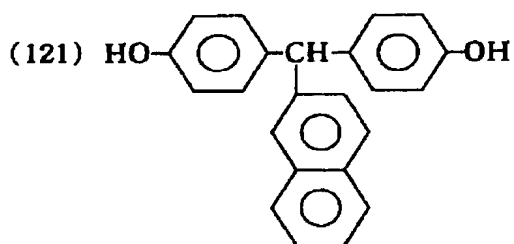
40



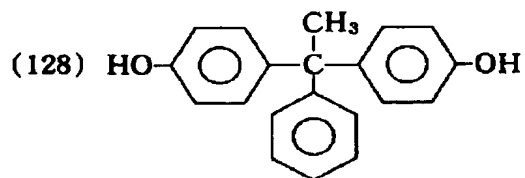
24



25

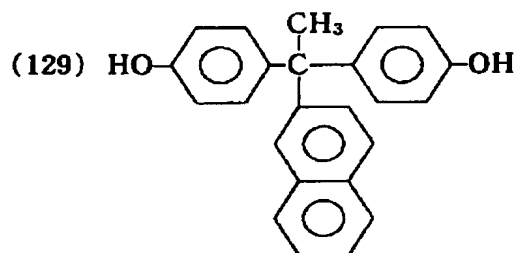


26



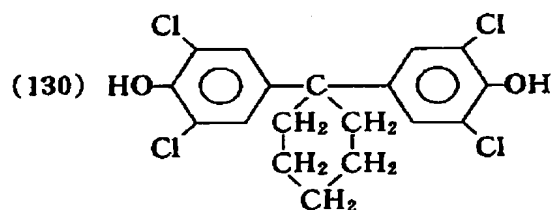
5

10

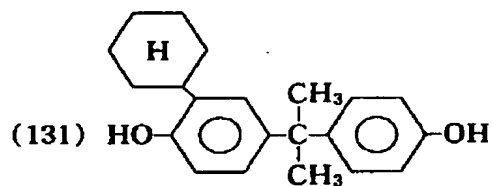


15

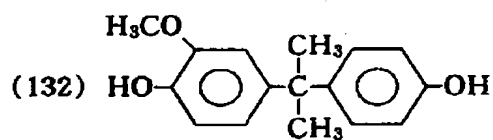
20



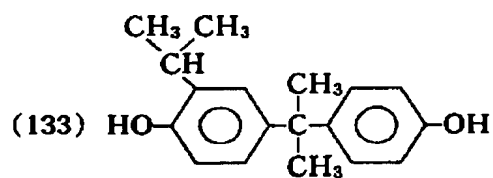
25



30

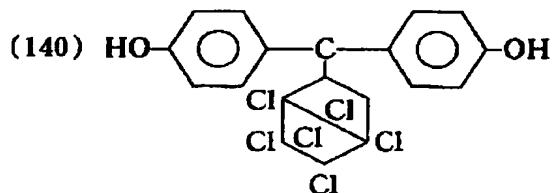
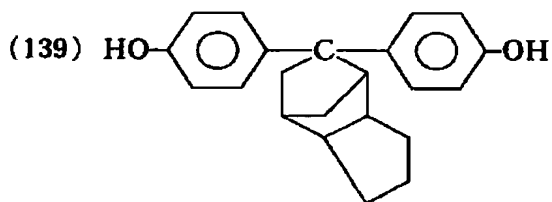
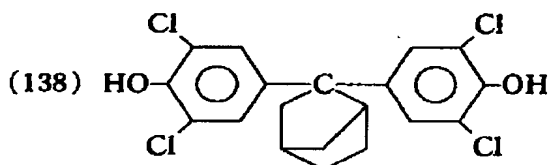
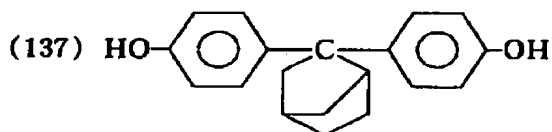
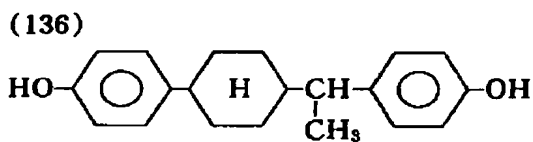
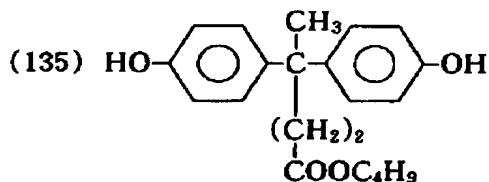
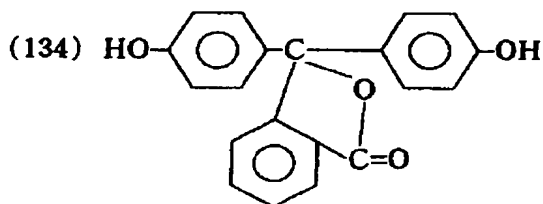


35

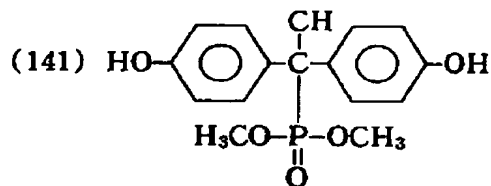


40

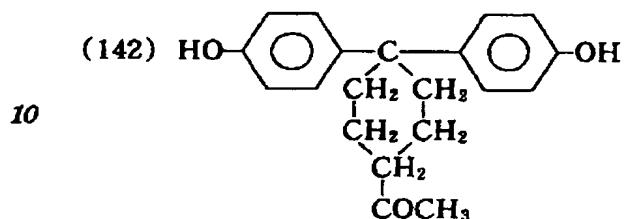
27



28



5



10

シリコン系グラフトポリマーの添加量は表面  
15 層の固形分重量にもとずいて0.01~10%が適当で  
あり、特に0.05~5%が好ましい。

添加量が0.01未満では十分な表面改質効果が得  
られず、一方10%をこえるとグラフトポリマーが  
塗膜表面だけでなくバルク中にも存在するようにな  
るため表面層の主成分である樹脂や光導電性物質  
との相溶性の問題から白化をひきおこしたり、  
20 繰返し電子写真プロセスを行ったとき残留電荷の  
蓄積が生じてくる。

次に感光層が電荷発生層と電荷輸送層との積層  
25 構造を有し、本発明に係る表面層が電荷輸送層で  
ある場合を例にとり本発明を詳しく説明する。

本発明の電子写真感光体を製造する場合、基体  
としてはアルミニウム、ステンレスなどの金属、  
紙、プラスチックなどの円筒状シリンダーまたは  
30 フィルムが用いられる。これらの基体の上にはバ  
リアー機能と下引機能をもつ下引層（接着層）を  
設けることができる。

下引層は感光層の接着性改良、塗工性改良、基  
体の保護、基体上の欠陥の被覆、基体からの電荷  
35 注入性改良、感光層の電氣的破壊に対する保護な  
どのために形成される。

下引層の材料としてはポリビニルアルコール、  
ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレノキ  
シド、エチルセルロース、メチルセルロース、エ  
チレン-アクリル酸コポリマー、カゼイン、ポリ  
40 アミド、共重合ナイロン、ニカワ、ゼラチンなど  
が知られている。これらはそれぞれに適した溶剤  
に溶解されて基体上に塗布される。その膜厚は、  
0.2~2μ程度である。

機能分離型感光体においては、電荷発生物質としてセレン、セレン-テルル、ピリリウム系染料、チオピリリウム系染料、フタロシアニン系染料、アントアントロン顔料、ジベンズピレンキノ顔料、ピラントロン顔料、トリスアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、非対称キノシアニン、キノシアニンあるいは特開昭54-143645号公報に記載のアモルファスシリコンなどを用いることができ、電荷輸送物質としては、ピレン、N-エチルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N, N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N, N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノチアジン、N, N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノキサジン、P-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン、P-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N- $\alpha$ -ナフチル-N-フェニルヒドラゾン、P-ピロリジノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン、1, 3, 3-トリメチルインドレニン- $\omega$ -アルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン、P-ジエチルベンズアルデヒド-3-メチルベンズチアゾリノン-2-ヒドラゾンなどのヒドラゾン類、2, 5-ビス (P-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル) ピラゾリン、1-[キノリル(2)]-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル) ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル) ピラゾリン、1-[6-メトキシピリジル(2)]-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル) ピラゾリン、1-[ピリジル(3)]-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル) ピラゾリン、1-[レピジル(2)]-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル) ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(P-ジエチルアミノフェニル) ピラゾリン、1-

[ピリジル(2)]-3-( $\alpha$ -メチル-P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル) ピラゾリン、1-フェニル-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(P-ジエチルアミノフェニル) ピラゾリン、1-フェニル-3-( $\alpha$ -ベンジル-P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル) ピラゾリン、スピロピラゾリンなどのピラゾリン類、2-(P-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンズオキサゾール、2-(P-ジエチルアミノフェニル)-4-(P-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル) オキサゾールなどのオキサゾール系化合物、2-(P-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンゾチアゾールなどのチアゾール系化合物、ビス (4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル) フェニルメタンなどのトリアリールメタン系化合物、1, 1-ビス (4-N, N-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル) ヘプタン、1, 1, 2, 2-テトラキス (4-N, N-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル) エタンなどのポリアリールアルカン類などを用いることができる。

電荷発生層は、前記の電荷発生物質を0.3~4倍量の結着剤樹脂および溶剤と共に、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどの方法でよく分散し、塗布、乾燥されて形成される。その厚みは0.1~1 $\mu$ 程度である。

電荷輸送層は、本発明で必須の前記ポリカーボネート系樹脂とシリコン系クシ型グラフトポリマーとを結着剤として電荷輸送物質と共に溶剤に溶解し、電荷発生層上に塗布される。

電荷輸送物質と結着剤樹脂との混合割合は2:1~1:2程度である。

溶剤としてはアセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロルベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素などの塩素系炭化水素類などが用いられる。

この溶液を塗布する際は、例えば浸漬コーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いることができ、乾燥は10~200℃、好ましくは20~150

31

℃の範囲の温度で5分～5時間、好ましくは10分～2時間送風乾燥または静止乾燥下で行なうことができる。生成した電荷輸送層の膜厚は5～20 $\mu$ 程度である。

また電荷輸送層には、種々の添加剤を含有させることができる。添加剤としてはジフェニル、塩化ジフェニル、O-ターフェニル、P-ターフェニル、ジブチルフタレート、ジメチルグリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル燐酸、メチルナフタリン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ジラウリルチオプロピオネート、3, 5-ジニトロサリチル酸、各種フルオロカーボン類などを挙げることができる。

一方、電荷発生層を表面層とする機能分離型感光体では本発明の前記ポリカーボネート系樹脂とシリコン系クシ型グラフトポリマーとを電荷発生物質の結着剤として用いることができる。

更に、感光層を本発明に規定する表面層とする単層型感光体においてもポリカーボネート系樹脂とシリコン系クシ型グラフトポリマーとを結着剤として感光層に用いることができ、また感光体表面に非感光性の表面を例えば保護層として設ける場合、前記ポリカーボネート系樹脂とシリコン系クシ型グラフトポリマーとを保護膜形成材料として用いることができる。

以下、実施例に従って本発明を説明する。

実施例で用いたシリコン系クシ型グラフトポリマー（試料(a)～(o)）は、クシ型グラフトポリマーの合成方法を開示している特開昭58-167606号公報、特開昭59-126478号公報に記載の重合法に準じて合成したものであり、その組成を第1表に掲示する。

第 1 表

シリコン系クシ型グラフトポリマー組成

変性シリコン

試料	一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)		一般式(Ⅲ)
	具体例No.	n	具体例No.
(a)	1	平均 30	48
(b)	2	// 30	47
(c)	7	// 30	63
(d)	11	// 300	71
(e)	13	// 300	89

32

変性シリコン

試料	一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)		一般式(Ⅲ)
	具体例No.	n	具体例No.
(f)	14	// 30	111
(g)	22	// 300	117
(h)	26	// 30	62
(i)	27	// 30	44
(j)	29	// 300	53
(k)	26	// 300	64
(l)	35	// 30	84
(m)	36	// 30	111
(n)	1と26 重量比率60/40	// 30	46
(o)	7と35 重量比率30/70	// 30	68

共重合単量体 変性シリコン  
単量体含有率  
(重量%)

(a)	メチルメタクリレート	30
(b)	メチルメタクリレート	20
(c)	スチレン	15
(d)	スチレン/メチルメタ クリレート 60/40	10
(e)	スチレン	30
(f)	メチルメタクリレート	30
(g)	スチレン	20
(h)	スチレン	30
(i)	メチルメタクリレート	15
(j)	メチルメタクリレート	20
(k)	スチレン/メチルメタ クリレート 30/70	20
(l)	スチレン	25
(m)	スチレン	30
(n)	メチルメタクリレート	20
(o)	スチレン	25

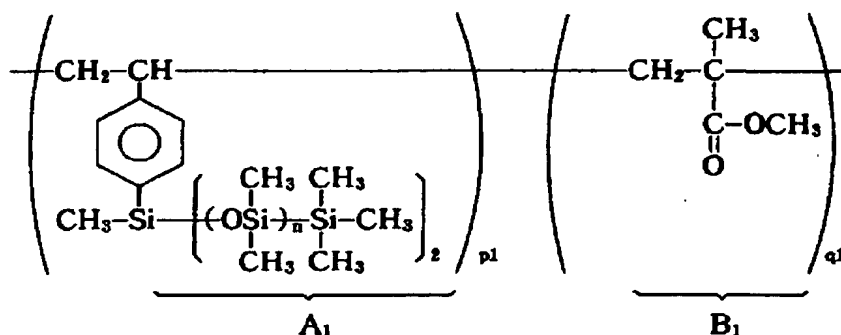
合成したシリコン系クシ型グラフトポリマーの構造を、試料(a)および試料(b)について代表例として以下に示す。

試料 (b)



33

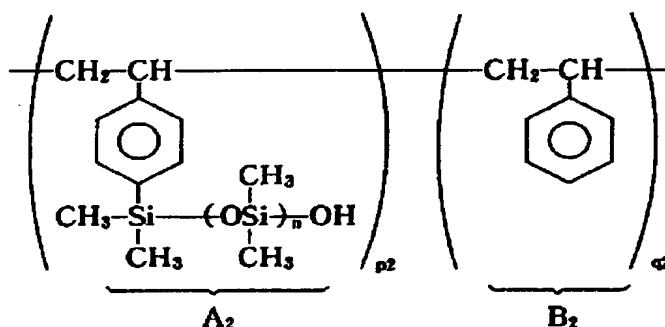
34



n ; 平均30、p<sub>1</sub>、q<sub>1</sub> ; 正の整数  
A<sub>1</sub>/B<sub>1</sub> ; 30/70(重量比)

\*試料 (b)

\*



n ; 平均30、p<sub>2</sub>、q<sub>2</sub> ; 正の整数

A<sub>2</sub>/B<sub>2</sub> ; 30/70(重量比)

(ポリカーボネート系樹脂の合成)

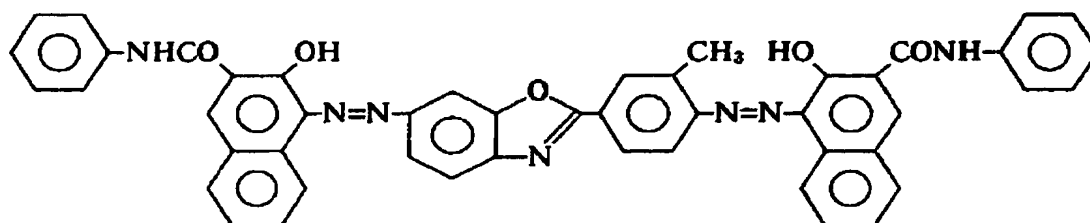
前記一般式(V)で示される化合物とホスゲンとの反応によって合成される。具体的には、攪拌器付500mlセパラブルフラスコにビスフェノール類0.15モル、フェノール0.353g、NaOHを16.8g、水238mlを入れる。50℃に加熱溶解後、25℃に冷却し、塩化メチレン147mlを加えた。次いで25℃において攪拌しながら、ホスゲン19.1gを60分間かけて混入する。その後トリメチルベンジルアンモニウムクロライド0.0342g、NaOHを4.5g、水30mlを加えた後、25℃で攪拌しながら4.5時間重合を行なう。重合終了後、塩化メチレン360mlを加えて希釈し、塩酸で弱酸性として洗浄

し、更に5回水洗いする。

ポリマー溶液をメタノール中に投入して凝固させ、100℃、1mm、Hgで15時間乾燥し、白色ポリマーが得られる。

#### 実施例 1

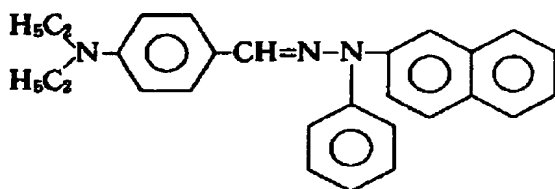
ニュージーランド産ラクチックカゼインを10部(重量部、以下同様)計りとり、水90部に分散させた後、アンモニア水1部を加えて溶解させた。一方、ヒドロキシプロピルメチルセルロース樹脂(商品名メトロース60SH50、信越化学製)3部を水20部に溶解させ、次いで両者を混合して下引層の塗布液を作った。この塗布液を80φ×300mmのアルミニウムシリンダーに浸漬法で塗布し、80℃で10分間乾燥させ、2μ厚の下引層を形成した。次に下記構造のジスアゾ顔料を10部、



35

酢酸酪酸セルロース樹脂（商品名CAB-381、イーストマン化学製）6部およびシクロヘキサノン60部を1φガラスビーズを用いたサンドミル装置で20時間分散した。この分散液にメチルエチルケトン100部を加えて、上記下引層上に浸漬塗布し、100℃で10時間の加熱乾燥を行ない、0.1g/φの塗布量の電荷発生層を設けた。

次いで下記構造のヒドラゾン化合物を10部、



および一般式(V)の具体例(112)の化合物を用いて、前記ポリカーボネートの合成法に準じて合成したポリカーボネート樹脂10部を1, 2-ジクロルエタン100部に溶解した。この液に前記試料(a)のシリコン系クシ型グラフトポリマーを固形分として0.2部加えた。この溶液を上記電荷発生層上に塗布し、100℃で1時間熱風乾燥して16μ厚の電荷輸送層を形成した。これを試料1とする。

同様に前記試料(b)~(o)のシリコン系クシ型グラフトポリマーを用いて作成した電子写真感光体を試料2~15とする。

比較のため、試料1において、シリコン系クシ型グラフトポリマーを添加しないものを、上記と同様にして作成しこれを比較試料1とする。

これらの試料に対し-5.5kV、コロナ帯電、画像露光、乾式トナー現像、普通紙へのトナー転写、ウレタンゴムブレードによるクリーニングか\*

36

\*らなる電子写真プロセスにて30000枚の耐久性評価を行なった。その結果を下記に示す。

評価環境；32.5℃、RH90%

試料1~15は、30000枚まで安定した高品位の画像が得られた。

比較試料1は、500枚コピー程度で画像流れが発生した。

#### 実施例 2

実施例1で用いたヒドラゾン化合物10部および一般式(V)の具体例(117)の化合物を用いて、前記ポリカーボネートの合成法に準じて合成したポリカーボネート樹脂10部をモノクロルベンゼン80部に溶解した。この液に試料(b)のシリコン系クシ型グラフトポリマーを固形分として0.4部加えた。この溶液を実施例1と同様にして作成した電荷発生層まで塗工した基体上に塗布し、100℃で1時間熱風乾燥して16μ厚の電荷輸送層を形成した。これを試料16とする。

比較のためシリコン系クシ型グラフトポリマーを添加しないものを上記と同様にして作成し、これを比較試料2とする。

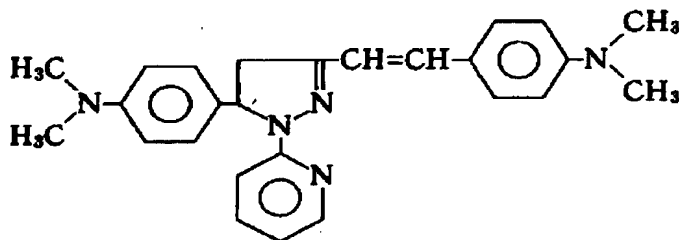
これらの試料を実施例1と同一の条件下で耐久性評価を行なった。その結果を、下記に示す。

試料16は、30000枚まで安定した高品位の画像が得られた。比較試料2は、700枚コピー程度で画像流れが発生した。

#### 実施例 3

80φ×300mmのアルミニウムシリンダーを基体とし、これにポリアミド樹脂（商品名アミランCN-8000、東レ製）の5%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、1μ厚の下引層を設けた。

次に下記構造のピラゾリン化合物12部と、



実施例2で合成したポリカーボネート樹脂10部をモノクロルベンゼン60部に溶解した。

この液を上記下引層上に浸漬塗布し、100℃で1時間の乾燥をして14μ厚の電荷輸送層を形成し

た。

次に、実施例1で用いたと同一のビスアゾ顔料10部を実施例1で合成したポリカーボネート樹脂の10重量%の1, 2-ジクロルエタン溶液100部

37

中に加え、ガラスビーズを用いたサンドミル装置で20時間分散した。

この分散液に試料(c)のシリコン系クシ型グラフトポリマーを固形分として1部加えた。この溶液を電荷輸送層上に突き上げ塗布し、100℃で20分間乾燥して、2 $\mu$ 厚の電荷発生層を形成した。これを試料17とする。

比較のためシリコン系クシ型グラフトポリマーを加えない試料を上記と同様にして作成し、これを比較試料3とする。

こうして得られた試料を+5.6kVコロナ帯電、画像露光、乾式トナー現像、普通紙へのトナー転写、ウレタンゴムブレードによるクリーニング工程を有する電子写真複写機に取り付け、その環境を32.5℃、RH90%として3000枚の耐久性評価を行なった。

試料17は、3000枚コピーまで高品位の画像が得られた。比較試料3は、300枚コピーでトナーが表面層上に融着し、画像上に黒斑点が多数生じた。

#### 実施例 4

実施例1で用いたと同じヒドラゾン化合物10部と実施例2で合成したポリカーボネート樹脂の10部をモノクロルベンゼン60部に溶解した。

実施例3と同様にして形成した下引層上にこの溶液を浸漬塗布し、100℃で1時間の乾燥をして15 $\mu$ の電荷輸送層を形成した。

次に実施例3で用いたと同じビスアゾ顔料10部を実施例2で合成したポリカーボネート樹脂の10重量%のモノクロルベンゼン溶液100部中に加え、ガラスビーズを用いたサンドミル装置で20時間分散した。この分散液に試料(i)のシリコン系クシ型グラフトポリマーを固形分として1部加えた。この溶液を、電荷輸送層上に突き上げ塗布して100℃で20分間乾燥して2.5 $\mu$ 厚の電荷発生層を形成した。これを試料18とする。

比較のため、シリコン系クシ型グラフトポリマーを加えない試料を上記と同様にして作成し、これを比較試料4とする。

これらの試料を実施例3と同一の条件下で耐久性評価を行なった。試料18は、3000枚コピーまで高品位の画像が得られた。比較試料4は、500枚コピー程度で画像流れが発生した。

#### 実施例 5

38

実施例1で合成したポリカーボネート樹脂2部を1, 2-ジクロルエタン100部に溶解した。この溶液に試料(e)のシリコン系クシ型グラフトポリマーを固形分で0.15加えた。この溶液を実施例1の試料6と同様にして作成した電子写真感光体の上にスプレー塗布し、100℃、5分間乾燥させて0.5 $\mu$ の保護層を形成した。これを試料19とする。

同様に実施例2で合成したポリカーボネート樹脂2部をモノクロルベンゼン100部に溶解し、更に、試料(i)のシリコン系クシ型グラフトポリマーを固形分で0.5部加えた。この溶液を実施例2の比較試料2と同様に作成した電子写真感光体の上にスプレー塗布し、100℃、5分間乾燥させて0.4 $\mu$ の保護層を形成した。これを試料20とする。

これらの試料を、実施例1と同一の条件下で5000枚の耐久性評価を行なった。

試料19、試料20のいずれも5000枚コピーまで高品位の画像が得られた。

#### 20 比較例

シリコン系クシ型グラフトポリマーに代え、シリコンオイル（商品名KF96、信越シリコン<sup>（株）</sup>製）を固形分として1部を用いた他は実施例1と同様にして作成した試料を比較試料5とする。

同様に、上記のシリコンオイル1部を用いる他は実施例4と同様にして作成した試料を比較試料6とする。これらの試料を実施例3と同一の条件下で耐久性評価を行なったが、地カブリがはなはだしく、更に繰返しコピーによつてカブリの割合が大きくなった。また比較試料5および6について作成1ヶ月後に観察するとシリコンオイルが表面層に移行し、しみ状に浮き出していた。

一方、シリコン系クシ型グラフトポリマーを添加した試料1～20にはこのような経時変化は認められず、初期と同様の外観、特性を示した。

#### 実施例 6

（電位特性の測定）

次に試料1、16および比較試料5について、5.5kVコロナ帯電器を有する電子写真複写機に取り付けて常温、常湿下で30000枚の空帯電耐久試験を行ない、V<sub>0</sub>電位並びに7.5ルツクス、秒露光させたV<sub>L</sub>電位の変動を測定した。結果を次に示す。

39

第 2 表

試料	初期		30000枚耐久後	
	$V_b(-V)$	$V_L(-V)$	$V_b(-V)$	$V_L(-V)$
1	695	180	670	250
16	690	175	655	240
比較試料				
5	705	190	620	340

上表に示すようにシリコンオイルを添加した試料の30000枚耐久後の $V_L$ 変動は非常に大きい。それに対し本発明感光体は耐久時の電位が極めて安定していることがわかる。

## 実施例 7

(電位特性の測定)

次に試料18および比較試料6について、+5.5kVコロナ帯電器を有する電子写真複写機に取りつけて常温、常湿下で3000枚の空帯電耐久試験を行ない、 $V_b$ 電位並びに7.5ルックス、秒露光させた $V_L$ 電位の変動を測定した。結果を次に示す。

第 3 表

	初期		3000枚耐久後	
	$V_b(V)$	$V_L(V)$	$V_b(V)$	$V_L(V)$
試料18	655	145	605	215
比較試料6	660	160	605	300

上表に示すようにシリコンオイルを添加した試料の3000枚耐久後の $V_L$ 変動は非常に大きい。それに対して本発明感光体は耐久時の電位が極めて安定していることがわかる。

## 実施例 8

(摩擦力試験)

次に前記試料および比較試料についてウレタンブレードと表面層との間の摩擦力を測定した。

結果を次に示す。(摩擦力は、比較試料2の摩擦力を基準値1とし、相対値で示す)

第 4 表

試料	摩擦力	試料	摩擦力
1	0.20	2	0.30
3	0.35	4	0.41
5	0.21	6	0.26
7	0.31	8	0.20
9	0.35	10	0.30
11	0.29	12	0.26
13	0.22	14	0.26
15	0.24	16	0.18

40

試料	摩擦力	試料	摩擦力
17	0.16	18	0.12
19	0.26	20	0.24
比較試料	摩擦力	比較試料	摩擦力
1	0.99	2	1.00
3	0.95	4	0.94
5	0.15	6	0.14

上表に示すようにシリコン系クシ型グラフトポリマーを添加した本発明感光体ならびにシリコンオイルを添加した比較試料は、無添加試料に比較し、著しく摩擦力が軽減されている。

しかしながらシリコンオイルを添加した比較試料は前記のように放置安定性や耐久時の電位安定性が悪いものであった。

## 実施例 9

実施例1において使用したポリカーボネート樹脂に代えて、一般式(V)の具体例(116)、(120)、(121)、(128)、(131)、(133)、(138)などの化合物を用いて合成したそれぞれのポリカーボネート樹脂を使用したか、実施例1のポリカーボネート樹脂の場合と同様の結果が得られた。

このようにシリコン系クシ型グラフトポリマーを添加することにより、表面層の摩擦力が低減し、クリーニング性の向上、トナー、紙粉などの付着物がつき難いといった効果を奏するものであり、特にポリカーボネート系樹脂との組み合わせは耐久性に優れ、残留電位の上昇も少なく、長期に渡り安定した特性を発揮するものである。

[発明の効果]

本発明の電子写真感光体は、表面の潤滑性および離型性に優れ、クリーニング性が極めて良好、かつ繰返し耐久性が優れており、繰返し電子写真プロセスにおいて残留電荷の蓄積がなく常に高品位の画像を得ることができる。